

几种不同银基钎料对钛合金/ 不锈钢 钎焊焊缝的影响

董志红, 范洪远

(四川大学, 四川 成都 610065)

摘 要: 采用不同成分的钎料在相同温度、相同时间条件下, 利用光学显微镜、扫描电子显微镜 (SEM) 等检测手段, 对钛合金/ 不锈钢钎焊焊缝进行了观测分析, 并对钎焊接头中形成的不同相的特征以及金属间化合物对接头结合性能的影响进行了分析探讨。

关键词: 钎焊; 不锈钢; 钛合金; 焊缝

中图分类号: TG 425

文献标识码: A

文章编号: 1004 - 0536(2004)03 - 0014 - 04

Effects of Ag - based Brazing Filler Metals on Ti Alloy/ ST Brazing Seam

DONG Zhi - hong, FAN Hong - yuan

(Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: Observation and analysis is made through SEM of Ti alloy IST brazing seams with several different Ag - based brazing filler metals at the same temperature and same duration. Analysis and discussion is made of the characteristic of different phases formed in the brazing joints, the effects of intermetallic compounds on the joint binding performance.

Key words: brazing; stainless steel; titanium alloy; seam

因钛合金/ 不锈钢具有金属结构, 且钛及其合金具有质量轻、比强度高、耐热性能好和抗腐蚀性能高等优点, 近年来在各工业部门获得广泛应用^[1]。钛合金与不锈钢熔化焊时, 由于钛与不锈钢中基体铁的晶格类型不同, 原子半径相差较大, 相互溶解度极小, 焊缝中的含铁量将大大超过它在钛中的溶解度, 在焊缝中形成大量的金属间化合物 TiFe 和 TiFe_2 从而使焊缝变脆。同时钛是强碳化物形成元素, 易与不锈钢中的碳形成脆性的 TiC ^[2]。而钛又是高活性金属, 易与不锈钢中的 Cr、Ni 等合金元素反应, 形成 NiTi 、 TiCr_2 等金属间化合物, 进一步加剧焊缝的脆性。此外, 钛合金与不锈钢的线膨胀系数及导热系数相差较大, 在焊接加热和冷却过程中的变形量不同, 也导致在焊接接头中形成较大的内应力。由于这些因素的存在, 因此在焊缝中将导致裂纹的形

成^[3]。即使在固态下焊接, 由于母材组元的相互扩散和迁移, 也会在结合面附近形成一个金属间化合物和碳化物的薄层, 从而导致接头脆断^[4]。而钎焊就是采用熔点比母材低的钎料与母材一同加热, 在母材不熔化的情况下, 钎料熔化并润湿及填充两母材连接处的间隙, 形成钎缝。在钎缝中, 钎料和母材相互溶解和扩散, 从而得到牢固的结合。因此, 钛合金与不锈钢的焊接, 以采用钎焊较为适宜。但目前国内外对钎焊钛合金/ 不锈钢所用钎料的研究还很少, 尚未形成系统的研究成果及钎料选用标准。本实验采用不同钎料对钛合金/ 不锈钢进行钎焊, 并分析和观察其对焊缝的影响。

1 实验方法

1.1 实验材料及其制备

收稿日期: 2003 - 11 - 27

作者简介: 董志红 (1978 -), 女, 硕士研究生, 主要从事表面材料研究工作。

本次实验使用由长 15 mm、宽 10 mm、厚 2 mm 的不锈钢片材与钛合金基材钎焊在一起所形成的尺寸为 15 mm × 10 mm × 4 mm 的试样。不锈钢基材选用的材料主要有 0Cr18Ni4Ti 和 0Cr18Ni10Ti, 钛基材选用的材料为 T42NG(核工业部门专门开发的一种钛合金材料), 其成分(质量分数)为 45 % 的 Al, 1.8 % ~ 2.5 % 的 V, 其余为 Ti。钎料方面, 为了钎料在各种工艺条件下所获得焊缝性能, 分别选用了 Ag - 15Al - Mn - Si、Ag - 5Al - Mn - Si、Ag - 10Al - Mn - Si、Ag - 8Al - 6Sn 和 Ag - 8Al - 6Sn - 1Ni 几种钎料进行实验。焊接温度选用 850 ℃ 以不超过 950 ℃ 为宜, 最高不应超过 1 000 ℃, 因温度越低则对母材性能的影响也越小, 焊接时间为 10 min。

所有试样的焊接方法均为真空钎焊, 真空度小于 1×10^{-3} Pa。焊接时, 先将钎料制成厚度小于 1 mm 的片状, 然后用已处理好的钛合金、不锈钢基材将其夹在中间, 放入真空炉中进行焊接。完成后, 用线切割切开焊件, 从而获得一较平整的待观测连接面(参见图 1)。

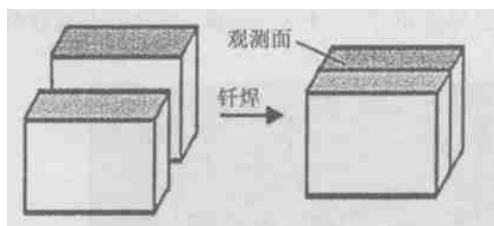


图1 试样外形

1.2 焊接试样的处理

焊接试样用成都市西城区起重电器厂生产的仿 P—2 型金相试样研磨机进行金相处理。用德国卡尔·蔡司公司生产的 10A17 型光学显微镜在 300 倍

放大倍率下进行观察。在日本电子光学株式会社(JEOL)生产的 JSM—5900LV 型扫描电子显微镜(带能谱)下进行电镜分析。

2 实验结果

在 SEM 观测过程中, 所使用的加速电压均为 20 kV, 放大倍率则根据焊缝宽度和观测需要选择而定。扫描电镜照片见图 2~图 6(有 a、b 之分者, a 为焊缝形貌, b 为对应焊缝的微区放大)。由于试样使用的钛合金和钎料中都含有 Al, 且抛光时使用的是金刚石研磨膏而非刚玉研磨膏, 故所有成分检测中的 C 含量为不可信值。所有成分的数值均为质量分数(w %)。

2.1 Ag - 15Al - Mn - Si 钎料焊缝观测

在 Ag - 15Al - Mn - Si 钎料焊缝中, 如图 2b 所示, 均能观察到一些富含 Si、Mn 的团状物(C 点); 焊缝中靠近不锈钢一侧有黑色块状 Si 出现(A 点); 在不锈钢一侧, 有明显的不锈钢与钎料的反应层(D 点), 其中除不锈钢成分外, Si 和 Mn 的含量也较高, 并伴有少量的 Al 元素; 不锈钢反应层发生脱落的界面(E 点)的主要成分是不锈钢和少量的 Si 和 Al。焊缝中的块状 Si 中包含有一些明亮区(B 点), 其成分主要是 Ag 及很少量的 Al。整体看来, Ag - 15Al - Mn - Si 钎料和基材均能反应, Al 元素存在于所有的反应产物中。在钛基材与钎料接触的界面上将产生 Si 含量较高的反应层, 而不锈钢的反应层中 Si、Mn 的含量均较高。焊缝中除富含 Si、Mn 的团状物和黑色的块状 Si 外, 没有其他的反应产物。不锈钢反应层在反应层与不锈钢基体的界面上发生崩落现象。

2.2 Ag - 5Al - Mn - Si 钎料焊缝观测

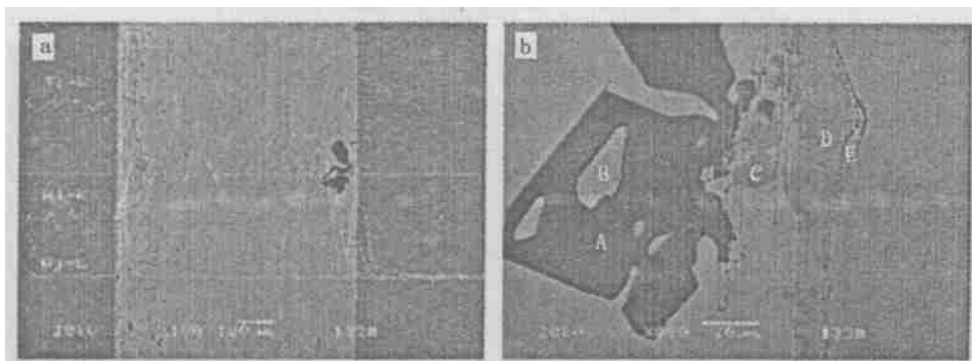


图2 Ag - 15Al - Mn - Si 钎料焊缝的 SEM 照片

图3所示 Ag - 5Al - Mn - Si 钎料焊缝的情况与前述 Ag - 15Al - Mn - Si 钎料焊缝情况有相同之处,即焊缝中还是有 Si - Mn 团(A点);不锈钢外侧同样有以 Mn、Si 和不锈钢成分为主并有一定量 Ag、Al 元素的不锈钢反应层(C点)。焊缝中的凝固钎料区域出现了不规则的亮白色区域(D点),经检测,其成分同正常颜色的凝固钎料(B点)无异。但是钎料中似乎混入了一些 Na、Mg 等杂质。总之,焊缝中反应较均匀,生成的化合物中没有 Ti 元素,且成分分布较平均。发生脱落的不锈钢反应层连续、稳定。

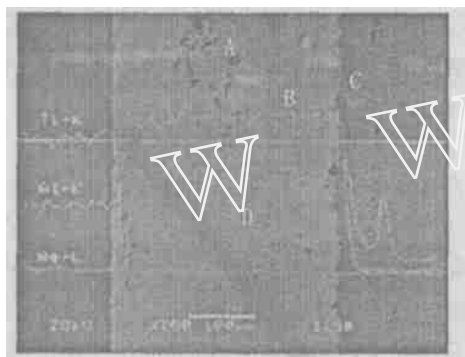


图3 Ag - 5Al - Mn - Si 钎料焊缝的 SEM 照片

2.3 Ag - 10Al - Mn - Si 钎料焊缝观测

该种钎料的焊缝与 Ag - 15Al - Mn - Si、Ag - 5Al - Mn - Si 的相比,其 Mn、Si 含量减少。在不锈钢外侧均有以 Al 和不锈钢成分为主并含有一定 Mn、Si 元素的不锈钢反应层(图5b中B点)。但反应层厚度比使用 Ag - 15Al - Mn - Si 和 Ag - 5Al - Mn - Si 钎料所获得的焊缝中的不锈钢反应层厚度要薄,且其厚度不够均匀,表面起伏大。同样不锈钢反应层在其与不锈钢基材的连接界面上发生脱落。同时,焊缝中反应产物较少,即使有一点反应产物,经检测其成分中的 Ti 含量也很微弱。

2.4 Ag - 8Al - 6Sn 钎料焊缝观测

图5所示的焊缝中,出现了明显的针状富铁相(C点),整个焊缝内较干净,只在两基材边缘聚集了一些反应物。其中,在 Ti 基材边缘聚集了较多的反应物,且 Ti 与钎料的界面上有厚度明显的由 Ti 和钎料成分组成的反应层(A点),这在以前的试样中是很少见的。不锈钢侧也有明显的反应层,其成分主要由 Al、Ti 及不锈钢组成,且 Fe 的含量较高。该反应层厚度既不均匀也不连续,表面形态起伏较大。

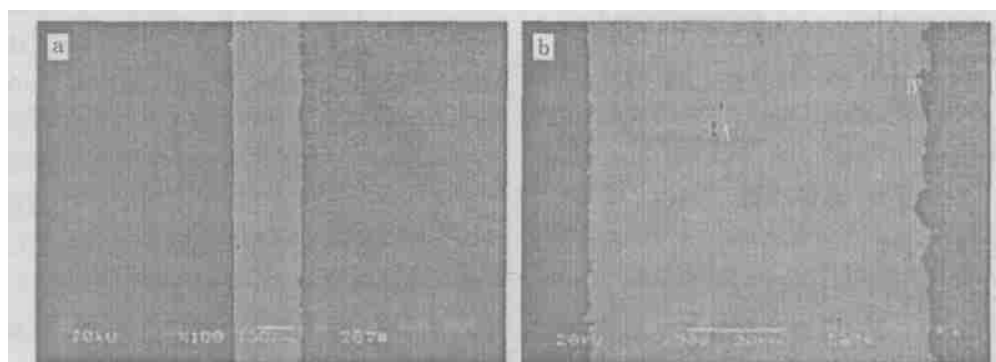


图4 Ag - 10Al - Mn - Si 钎料焊缝的 SEM 照片

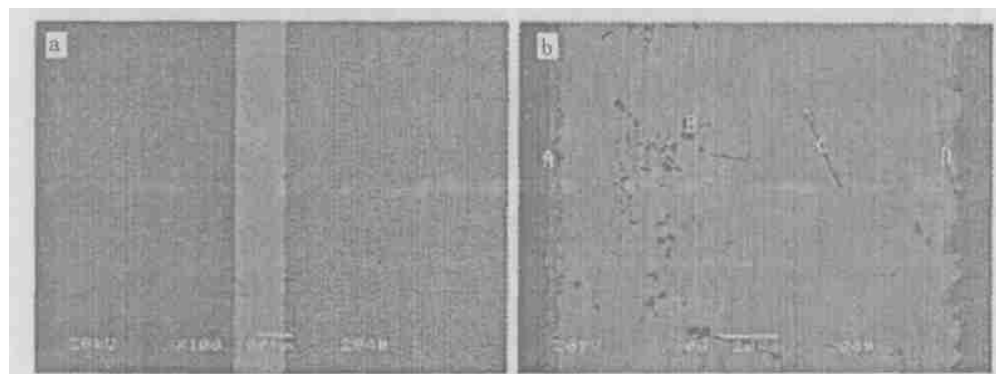


图5 Ag - 8Al - 6Sn 钎料焊缝的 SEM 照片

在不锈钢反应层外有一些反应产物,应为早期从不锈钢反应层上脱离出来的物质(D点),其成分为Al、Fe、Ti及一定的Cr、Ni和少量钎料物质组成,但Cr含量远低于其在不锈钢中的含量。

2.5 Ag - 8Al - 6Sn - 1Ni 钎料焊缝观测

图6所示的大部分焊缝中,有大量明显的反应物。与其他钎料不同,使用此钎料的试样其钛合金基材的反应层较明显,且具有一定的连续性和较稳定的厚度(A点),其成分为Ti合金及钎料;而不锈

锈钢材一侧却几乎没有反应层,只有一些反应物附着于不锈钢界面上(C点)且含Fe量很高,Ni含量十分接近于不锈钢中的Ni含量,并有一定的Cr、Al等不锈钢和钎料成分。在焊缝的黑色反应物中,还伴有明亮区域(B点),它主要由Al、Ni、Ti三种元素组成,并含有一定量的Fe和少量的Ag及Cr、Sn元素。

3 分析与讨论

通过对以上试样SEM照片和微区成分的分析,



图6 Ag - 8Al - 6Sn - 1Ni 钎料焊缝的SEM照片

可以发现:

Ag - 15Al - Mn - Si、Ag - 5Al - Mn - Si、Ag - 10Al - Mn - Si 钎料形成的焊缝中的反应物及不锈钢反应层中的Ti含量都很小,这说明钎料对Ti元素的漂移扩散能起到很好的阻止作用。同时焊缝中反应产物量很少的情况,也说明了Ti是导致焊缝中产生大量化合物的决定因素之一,即能否阻止Ti元素在钎料中的漂移扩散这一点对焊缝质量很重要。在Ag - 10Al - Mn - Si 钎料中加入微量的Si,则在不锈钢反应层均能检测到Si元素,说明Si很容易和不锈钢发生反应,生成化合物。

使用Ag - 8Al - 6Sn - 1Ni 钎料的试样,在钛合金基材一侧形成了明显的反应层而不锈钢一侧却没有反应层,这与使用其他钎料形成的焊缝有较大区别。导致这一变化的原因应为钎料中加入了少量Ni元素。在焊缝中反应产物的Ni含量超过了其在钎料中的含量,且这些反应物中还有一定量的Fe和Cr,说明不锈钢成分能在此种钎料中较好地扩散漂移;但因这些化合物中有较高的Ti含量,又说明此种钎料对阻止Ti元素在钎料中扩散漂移的能力较弱。包含在反应物中的较亮区域中的Al、Ni含量高,其各自在钎料中的含量,应为扩散进入钎料中的

Ti和不锈钢元素与钎料富集在一起而反应形成;包裹在其外部的黑色反应物含Ag量相对很低,而Al的含量却与此相反,应是由于Ag富集于反应物内部而Al富集于外部所造成。

Al元素在不锈钢反应层中也容易与不锈钢成分发生反应,和Si一起在钎焊过程中与不锈钢中的Cr、Ni、Fe等元素形成化合物。

在所有使用含Mn钎料焊接的焊缝中,不锈钢反应层均发生脱落现象,这说明Mn是导致不锈钢与钎料强烈反应形成反应层并最终从不锈钢基材上崩脱的主要因素之一。

4 结论

(1) 钎料中的Mn、Si元素易与不锈钢反应,所形成的反应层易于从基体上崩落。

(2) Ti很容易和其他元素反应,是焊缝中反应物多少的决定因素。如果钎料能很好地阻止Ti的扩散,则焊缝中的反应物量将很少。

(3) Ag - 15Al - Mn - Si、Ag - 5Al - Mn - Si、Ag - 10Al - Mn - Si 三种钎料对钛合金基材中的Ti元素在钎料中的漂移扩散有很好的阻止作用。

(下转第31页)

表4 杂质元素含量情况 $c/\text{g L}^{-1}$

成分	WO ₃	Mo	As	P	Si	Cl ⁻	OH ⁻
APT母液	21.15	0.057	0.030 0	0.016	0.13	31.05	-
解吸液	63.26	0.058	0.008 5	0.002	0.08	17.89	12.63

处理后的母液进入主流程后,各项工艺技术指标稳定,取得较好的经济效益。

2.3 M_{115-a}选择性沉淀法

M_{115-a}是近几年刚开发的一种新型试剂^[8],因其较好地解决了钨钼分离这一长期困扰钨工业的难题,立即得到广泛的运用,M_{115-a}在处理钨酸钠、钨酸铵溶液同时,也能有效地处理 APT 结晶母液,其基本原理是利用含钨的离子和含钼的离子在结构和离子半径上的差异,加入极性化合物 M_{115-a},它优先与含钼离子和一些其他杂质离子形成难溶化合物,实现相互分离。

某厂用 M_{115-a}处理结晶母液,母液中 Mo 的质量浓度为 0.1~0.5 g/L,WO₃ 为 15~18 g/L 时,加沉淀剂后,母液 Mo 含量可降至 0.005 g/L 以下,而有价物质 WO₃ 和 NH₄Cl 保留在母液中,处理后的母液可直接返回主流程,实现钨的回收。同时有效地利用 NH₄Cl 这一有价物质,取得了可观的经济效益。

3 结 语

(1) 余碱分解法直接回收结晶母液中的 WO₃,全程物料衡算表明:金属实收率可提高 0.52%,且利用余碱除 Mo 酸化后液可替代部份盐酸,APT 的碱耗、酸耗分别下降 8%和 7%,特别适用于经典工艺,是碱法生产 APT 处理母液行之有效的方法。

(2) 离子交换法处理结晶母液,可使整个 APT 生产工艺的金属回收率提高 1.2%~2.0%,且具有流程短、劳动条件好、环境污染小等优点,对 APT 生产主流程采用离子交换工艺的厂家尤为适合,是一种从 APT 结晶母液中回收钨的简单而经济合理的工艺方法。

(3) M_{115-a}沉淀法处理母液,能深度除杂,返回主流程的母液质量好,与传统的沉白钨工艺相比,WO₃ 的回收率可提高 10%左右,NH₄Cl 的利用率由 0 提高至 70%~80%,且消除了全部废水,而且还具有流程和设备简单、成本低、易于掌握的特点,对经典工艺和交换工艺均适用,是一种具有广阔发展前景的方法。

参考文献:

- [1] 张全平. 石灰直接沉淀法回收仲钨酸铵结晶母液中 WO₃ 方法的研究与工业实践[J]. 稀有金属,1981,(5): 28.
- [2] 朱同浩. 余碱分解法回收仲钨酸铵结晶母液中钨的工业实践[J]. 中国钨业,1991,(7):14.
- [3] 莫似浩. 钨冶炼的原理和工艺[M]. 北京:轻工业出版社,1984. 16.
- [4] 李正中. 仲胺类萃取在我厂的应用[A].《中国钨业》编辑部. 第七届全国钨钼学术交流会论文集[C]. 北京:中国钨业编辑部,1995. 91.
- [5] 邓解德. 离子交换法回收仲钨酸铵结晶母液中的钨[J]. 中国钨业,1999,(1):29.
- [6] 德 渊,等. D₂₉₆大孔树脂回收 APT 结晶母液中钨及氯化铵[J]. 离子交换与吸附,1985,(1):50.
- [7] 陈树茂,等. 离子交换法处理仲钨酸铵结晶母液试验与实践[J]. 中国钨业,2001,(3):22.
- [8] 李洪桂,等. 钨酸盐溶液中除钼砷锑锡等杂质的研究[J]. 中国有色金属学报,2000,(4):539.

(上接第 17 页)

(4) 对于大多数钎料,不锈钢基材都将与其发生明显反应。但在钎料中加入少量 Ni 能明显减少不锈钢与钎料的反应,而将反应重点转移到钛合金基材一侧,达到提高不锈钢与钎料连接性能的目的。

参考文献:

- [1] 周荣林,等. 钛/不锈钢相变扩散连接工艺研究[J]. 焊

接,1999,(2):9.

- [2] 孙荣禄,等. 钛合金与不锈钢真空扩散焊接的研究[J]. 佳木斯工学院学报,1997,15(1):46.
- [3] 孙荣禄,等. 中间过渡金属对钛合金与不锈钢扩散焊接头强度的影响[J]. 焊接学报,1996,17(4):212.
- [4] 孙荣禄,等. 中间过渡金属 V+Cu 对钛合金与不锈钢扩散焊接头性能的影响[J]. 焊接,1997,(2):2.